

Reformer, especially for the steam reformation of methanol

Patent Number: ☐ EP0814054, A3, B1

Publication date: 1997-12-29

Inventor(s): AUTENRIETH RAINER (DE); STEINKE HEINZ (DE); HAENFLING JOSEF (DE);

HEIL DIETMAR (DE); WIESHEU NORBERT (DE)

Applicant(s): DAIMLER BENZ AG (DE)

Requested Patent:

☐ DE19624433

Application Number:

EP19970107907 19970515

Priority Number

DE19961024433 19960619

IPC

Classification:

C01B3/38; B01J8/02; B01J8/06

EC Classification: B01J8/02H; B01J8/06H; C01B3/32B; C01B3/38; H01M8/06B2C

Equivalents:

Cited patent(s): US5248566; US3522019; JP6345408; JP2098064

Abstract

Reformer comprises three serially arranged reactor stages (1a), (1b), (1c), each charged with a catalyst pellet charge (2). The middle reactor stage (1b) is maintained by heating to a temperature suitable for reforming, while the other two reactor steps remain unheated.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



Die Erfindung bezieht sich auf einen Reformierungsreaktor mit drei seriell angeordneten Reaktorstufen, von denen jede mit einer Katalysatorpalladiumschüttung geladen ist. Erfindungsgemäß wird die mittlere Reaktorstufe durch Beheizung auf einer für die Durchführung der Reformierungsreaktion geeigneten Temperatur gehalten, während die beiden anderen Reaktorstufen unbeheizt bleiben. Verwendung z. B. als Reformierungsreaktor zur Wasserdampf- oder Methanolreformierung zwecks Wasserstoffgewinnung in einem Brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug.

Reformierungsreaktor, insbesondere zur Wasserdampf- oder Methanolreformierung von Methanol

Patentinhaber:
Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart, DE

Erfinder:
Wiesheu, Norbert, Dipl.-Ing., 89312 Günzburg, DE;
Heil, Dietmar, Dipl.-Ing., 88477 Schwendi, DE;
Autenrieth, Rainer, Dipl.-Ing., 89155 Erbach, DE;
Steinke, Heinz, 73773 Aichwald, DE; Hänfling, Josef, Dipl.-Ing., 88677 Markdorf, DE

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 35 22 019
JP 06345408 A (Patents Abstr. of Japan);

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

PATENTAMT

DEUTSCHES



DEUTSCHLAND

BUNDESREPUBLIK

Aktenzeichen: 196 24 433.1-41
Anmeldetag: 19. 6. 96
Offenlegungstag: —
Veröffentlichungstag: 11. 12. 97

Patentschrift
DE 196 24 433 C 1

Int. Cl.⁶:
C 01 B 3/32
B 01 J 8/02
// H 01 M 8/06

DE 196 24 433 C 1



Zungerscheinungen beispielsweise aufgrund von Erschütterungen zeigt wie sie bei Anwendungen in Kraftfahrzeugen während des Fahrbetriebs auftreten. Dabei ist auch ein schräger Einbau des Reformierungsreaktors in das Fahrzeug möglich, ohne die automatische Auffüllfunktion zu stören.

Bei einem nach Anspruch 3 weitergebildeten Reformierungsreaktor ist die primär reformierungsaktive, mittlere Reaktorstufe als Reaktorrohrbündel ausgelegt, das die darüberliegende, eintrittsseitige Reaktorstufe in Form eines katalysatorbeladenen Verteilerraums mit der darunterliegenden, austrittseitigen Reaktorstufe verbunden Form eines katalysatorbeladenen Sammelraums verbin-

det und einen zugehörigen Heizraum durchsetzt.

Bei einem nach Anspruch 4 weitergebildeten Reformierungsreaktor ist der Heizraum als Heizrohrbündel gestaltet, dessen Röhre sich quer durch die mittlere Reaktorstufe hindurch erstrecken.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine Längsschnittansicht eines Gesamtreaktionsraums eines dreistufigen Reformierungsreaktors zur Wasserdampfreformierung von Methanol mit einem Heizrohrbündel durchsetzter mittlerer Reaktorstufe und

Fig. 2 eine Längsschnittansicht eines Gesamtreaktionsraums eines dreistufigen Reformierungsreaktors zur Wasserdampfreformierung von Methanol mit als Rohr bündel gestalteter mittlerer Reaktorstufe.

Der in Fig. 1 mit seinem hier interessierenden Teil gezeigte Reformierungsreaktor zur Wasserdampfreformierung von Methanol besteht aus drei Reaktorstufen (1a, 1b, 1c), die von drei übereinanderliegenden Ab-schnitten eines Gesamtreaktionsraums (1) gebildet sind, der durchgehend mit einer geeigneten Katalysatorbeladung (2) gefüllt ist. Als Katalysatormaterial kann beispielsweise ein $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Material verwendet werden. Die obere (1a) und die mittlere Reaktorstufe (1b) sind von einem thermisch isolierenden Gehäuse (3) umgeben, das an der Oberseite einen Gasinlaß (4) aufweist, so daß die obere Reaktorstufe (1a) als eintrittsseitige Reaktorstufe fungiert. Der mittlere Reaktorstufe (1b) ist eine Heizeinrichtung zugeordnet, die ein quer durch den mittleren Abschnitt (1b) des Gesamtreaktionsraums (1) hindurchgeführtes Heizrohrbündel (4) beinhaltet, durch die ein Heizfluid (5) hindurchgeleitet werden kann. Zu diesem Zweck ist das umgebende Gehäuse (3) mit einem seitlichen Heizfluidinlaß (6) und einem gegenüberliegenden Heizfluidauslaß (7) versehen. Zur Verteilung des Heizfluids auf die einzelnen Röhren des Heizrohrbündels (4) besitzt das Gehäuse (3) eine als Heizfluidverteilerraum fungierende, innenseitige, seitliche Ausnehmung (8) und auf der gegenüberliegenden Innenseite analog eine als Heizfluidsammelraum dienende Ausnehmung (9). Mit dieser Heizeinrichtung wird die mittlere Reaktorstufe (1b) auf einer für die Durchführung der Reformierungsreaktion optimalen Temperatur beispielsweise im Bereich zwischen 280°C und 350°C gehalten. Demgegenüber bleiben die eintrittsseitige (1a) und die austrittseitige Reaktorstufe (1c) unbeheizt. Da sich die austrittseitige Reaktorstufe (1c) außerhalb des thermisch isolierenden Gehäuses (3) befindet, kann sie von der Umgebungsluft gekühlt werden.

Die Röhre des Heizrohrbündels (4) sind so dimensioniert und voneinander beabstandet, daß einseitig eine gleichmäßige Beheizung der mittleren Reaktorstufe

(1b) erzielt wird und andererseits die einzelnen Pellets der Pelletschüttung (2) zwischen den Röhren nach unten wandern können, wenn Setzerscheinungen der Schüttung (2) auftreten. Solche Setzerscheinungen können durch eine anfänglich lose Reaktionsraumbefüllung mit den Pellets sowie durch Abrieb der Pellets aneinander und durch Brechen einzelner Pellets aufgrund von Erschütterungen verursacht sein, wie sie beim Einsatz in Kraftfahrzeugen während des Fahrbetriebs auftreten. Die durchgehende, volle Befüllung des Gesamtreaktionsraums (1) mit dem Katalysatorbeladungsmaterial ermöglicht es beim Auftreten solcher Setzerscheinungen, daß Katalysatormaterial, das sich von der mittleren Reaktorstufe (1b) in die untere Reaktorstufe (1c) absetzt, durch Katalysatormaterial ersetzt wird, das von der oberen (1a) in die mittlere Reaktorstufe (1b) nachfolgt. Dies realisiert ein automatisches Auffüllen der für die Durchführung der Reformierungsreaktion wichtigsten, mittleren Reaktorstufe (1b) auch noch bei schrägem Einbau des Reformierungsreaktors in das Fahrzeug.

Für den solchermaßen aufgebauten Reformierungsreaktor ergibt sich somit folgende Betriebsweise. Das heiße, zu reformierende Gasgemisch (10) tritt von oben in die eintrittsseitige Reaktorstufe (1a) ein, wo es ge-wisser, geringerer Anteil reformiert wird. Dadurch ist die Wasserdampf- und Methanolkonzentration beim Eintritt des umzusetzenden Gasgemisches in die mittlere Reaktorstufe (1b) bereits etwas verringert, so daß die Reaktorstufe (1b) komplexere, mittlere Reaktorstufe (1b) relativ bauchig komplexere, mittlere Reaktorstufe (1b) relativ klein und kompakt gebaut sein kann und die durch Methanol und Wasserdampf bedingte Katalysatorbeladung verringert wird. Gleichzeitig werden von der eintrittsseitigen Reaktorstufe (1a) Schwebepartikel ausgefiltert, so daß ein Heißgasfilter vor der mittleren Reaktorstufe (1b) entbehrlich ist. Ebenso werden von der eintrittsseitigen Reaktorstufe (1a) Wasser und Methanoltropfen ausgefiltert, was eine dadurch bedingte Schädigung des Katalysatormaterials in der mittleren Reaktorstufe (1b) verhindert und dessen Alterung gering hält. Außerdem braucht dadurch keine Tropfenfreiheit im Eduktgasstrom gegeben sein, was den Aufbau eines vor dem Reaktionsraum-Gasinlaß (4) angeordneten Verdampfers vereinfacht. Durch die Wärmeabfuhr der eintrittsseitigen Reaktorstufe (1a) und die durch den endothermen Teilmethanolumsatz bedingte Abkühlung des heißen, zugeführten Gasgemisches (10) werden zudem Lastwechseln aufzutreten, gedämpft.

In der geeigneten, mittleren Reaktorstufe (1b) findet dann der hauptsächlichliche Methanolumsatz mittels Wasserdampfreformierung statt. Wegen der nachfolgenden, dritten Reaktorstufe (1c) braucht dabei nicht primär auf minimalen Kohlenmonoxidgehalt geachtet zu werden, vielmehr kann die mittlere Reaktorstufe (1b) bei relativ hoher Temperatur und mit vergleichsweise großen Temperaturschwankungen betrieben werden. Bei gegebenen, geforderter Reformierungsleistung erlaubt dies eine baulich relativ kleinvolumige Auslegung der mittleren Reaktorstufe (1b).

In der nicht beheizten, austrittseitigen Reaktorstufe (1c) wird dann der Kohlenmonoxidgehalt des reformierten Gasgemisches durch Umwandlung in Kohlendioxid verringert, wozu in dieser Reaktorstufe (1c) eine Temperatur von weniger als 280°C herrscht. Die Wärmeabfuhr der austrittseitigen Reaktorstufe (1c) bewirkt eine weitere Dämpfung von Temperaturschwankungen, die in der mittleren Reaktorstufe (1b) bei Lastwechseln auftreten. Der aus einem Gasauslaß

1. Reformierungsreaktor, insbesondere zur Wasserdampfreformierung von Methanol, mit drei seriell angeordneten Reaktorstufen (1a), (1b), (1c), von denen jede mit einer Katalysatorpelletschüttung (2) beladen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Reaktorstufe (1b) durch Behälterung auf einer für die Durchführung der Reformierungsreaktion geeigneten Temperatur gehalten wird, während die beiden anderen Reaktorstufen unbeheizt bleiben.

2. Reformierungsreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die drei Reaktorstufen (1a, 1b, 1c) von übereinanderliegenden Abschnitten eines mit einer durchgehenden Katalysatorpelletschüttung (2) erfüllten Gesamtraktionsraumes (1) gebildet sind, dessen mittlerer Abschnitt im Wärmekontakt zu einem Heizraum (4) steht.

3. Reformierungsreaktor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Reaktorstufe als Reaktortorrbündel (13b) gebildet ist, dessen Röhre sich von der Eintrittsstufe (13a) durch einen Raum funktionsfähigen Reaktorstufe (13a) hindurch zwischenliegenden Heizraum (18) hindurch zur Austrittsstufe, unteren, als Sammelraum fungierenden Reaktorstufe (13c) erstrecken.

4. Reformierungsreaktor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Heizraum als Heiztorrbündel (4) gestaltet ist, dessen Röhre sich quer durch die mittlere Reaktorstufe (1b) hindurch erstrecken.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

(11) aus der dritten Reaktorstufe (1c) austretende Gasstrom (12) besitzt somit unter den unterschiedlichen Lastbedingungen eine jeweils möglichst hohe Konzentration an gebildetem Wasserdampf bei gleichzeitig niedriger Kohlenmonoxidkonzentration. Dieser Gasstrom (12) kann folglich beispielsweise zur Speisung einer Brennstoffzellenanordnung in einem Kraftfahrzeug dienen.

Der in Fig. 2 gezeigte Teil eines weiteren Reformierungsreaktors beinhaltet ebenfalls wieder drei seriell angeordnete Reaktorstufen (13a, 13b, 13c), die von drei übereinanderliegenden Abschnitten eines Gesamtraktionsraums (14) gebildet sind, der durchgehend mit einer hier nur schraffiert angedeuteten Katalysatorpelletschüttung (15), z. B. aus einem $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Material, befüllt ist. Wie beim Ausführungsbeispiel von Fig. 1 sind die obere Reaktorstufe (13a) und die mittlere Reaktorstufe (13b) von einem thermisch isolierenden Gehäuse (16) umgeben, das oberseitig einen Gasinlaß (17) aufweist, während die untere Reaktorstufe (13c) mit der Umgangsluft in Wärmeaustauschverbindung steht. Als wesentlicher Unterschied zum Reaktor von Fig. 1 ist beim Beispiel von Fig. 2 die mittlere Reaktorstufe (13b) als Reaktortorrbündel realisiert, dessen Röhre sich von der oberen, Eintrittsstufe (13a) zur unteren, Austrittsstufe (13c) hindurch dieses Reaktortorrbündels (13b) dient der Röhre umgebende und von dem thermisch isolierenden Gehäuse (16) eingeschlossene Raum zwischen der Eintrittsstufe (13a) und der Austrittsstufe (13c), der als Heizraum (18) fungiert, durch den über je einen nicht gezeigten Heizflüßlinial und -auslaß ein Heizfluid hindurchgeleitet wird.

Für den solchenmaßen aufgebauten Reformierungsreaktor ergeben sich dieselbe Betriebsweise und dieselben Vorteile bezüglich der Reformierung eines einströmenden Wasserdampf/Methanol-Gasgemisches (19) zu einem wasserdampfreichen Reaktionsgas (20) mit sehr geringem Kohlenmonoxidgehalt, wie es aus einem gehörigen Auslaß (21) aus der unteren Reaktorstufe (13c) austritt. Erwähnt sei hierzu nur noch, daß die Röhre des Reaktortorrbündels (13b) mit ausreichender Weite im Vergleich zum typischen Durchmesser der Katalysatorpellets gestaltet sind, so daß bei Setzerscheinungen der durchgehenden Katalysatorpelletschüttung (15) im Gesamtraktionsraum (14) Katalysatormaterial aus der oberen Reaktorstufe (13a) in die Röhre der mittleren Reaktorstufe (13b) nachrücken kann. Auf diese Weise ist, wie im Beispiel von Fig. 1, stets eine vollständige Befüllung der mittleren, hauptsächlich für die Durchführung der Reformierungsreaktion verantwortlichen Reaktorstufe (13b) mit dem Katalysatormaterial gewährleistet.

Insgesamt ist anhand der beiden beschriebenen Beispiele zu erkennen, daß die erfindungsgemäßen Reformierungsreaktoren einfach und kompakt aufgebaut sein können, eine hohe Umnüpfbarkeit gegenüber Temperaturschwankungen bei Lastwechseln besitzen und beim Einsatz in Kraftfahrzeugen gegen Erschütterungen und Schräglagen im Fahrzeug unempfindlich sind.

Es versteht sich, daß erfindungsgemäße Reformierungsreaktoren je nach Wahl des Katalysatormaterials und der Temperatur der allein beheizten mittleren Reaktorstufe außer zur Wasserdampfreformierung von Methanol auch für andere Reformierungsreaktionen geeignet sind.

- Leerseite -

Fig. 1

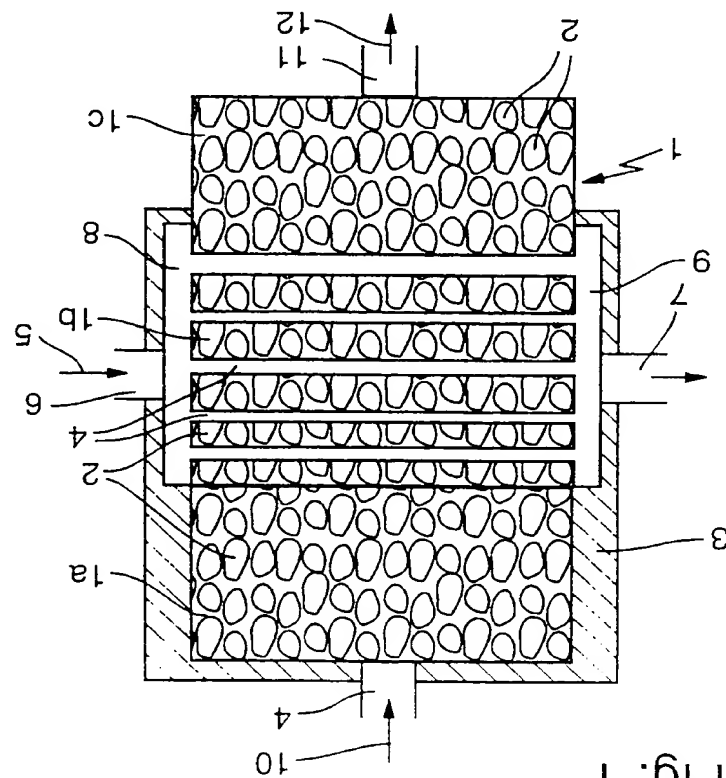


Fig. 2

